

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОВТОРНОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ**

Махамаджанов Махамат- Ибрахим Ахматжанович
к.т.н., доцент, Ташкентский Государственный Транспортный Университет,

Алимова Зебо Хамидуллаевна
к.т.н., профессор, Ташкентский Государственный Транспортный Университет,

Магдиев Каримулла Эргашевич
и.о.доцент, Ташкентский Государственный Транспортный Университет

Аннотация

Целью данной работы является изучение степени и структуры загрязнений отработанных цеолитов и их влияние на адсорбционно-десорбционные характеристики в процессах сероочистки природного газа, определение количества и структуры транспортных пор цеолита и их роль в процессе адсорбции, разработка оптимального способа восстановления цеолитовых отходов с целью их вторичного использования в процессах сероочистки.

Ключевые слова: адсорбция, цеолитовые отходы, сероочистка, природный газ, десорбционные характеристики.

Современный научно-технический прогресс связан с постоянным ускорением потребления природных ресурсов и развитием производства.

Нынешняя ситуация с потреблением сырьевых ресурсов откладывается из-за неудержимого роста количества отходов. Большое его количество попадает в атмосферу в виде пылегазовых отходов, водоемов вместе со сточными водами и почву, что очень негативно влияет на состояние окружающей среду.

Однако, современный уровень использования и переработки первичных и вторичных ресурсов в значительной мере отстает от задач по повышению эффективности общественного производства. Республика Узбекистан располагая собственными потенциальными ресурсами недр из-за медленного вовлечения их в хозяйственный оборот вынужден завозить ряд промышленных материалов и реагентов, в том числе дорогостоящих синтетических цеолитов для газопереработки, которые после эксплуатации выбрасываются в виде отходов. Поэтому, вопрос продления срока службы импортных цеолитов, т.е. восстановление первоначальных свойств отработанных цеолитов и вторичное их использование в газопереработке имеет актуальное значение.

Целью данной работы является изучение степени и структуры загрязнений отработанных цеолитов и их влияние на адсорбционно-десорбционные характеристики в процессах сероочистки природного газа, определение количества и структуры транспортных пор цеолита и их роль в процессе адсорбции, разработка

оптимального способа восстановления цеолитовых отходов с целью их вторичного использования в процессах сероочистки.

При решении вышеуказанных задач в работе использованы методы физической химии, количественный и качественный анализ продуктов загрязнений, теория окислительно-восстановительных реакции процесса горения, методы расчета массо-теплообменных процессов.

Изучение состава отработанных цеолитов показало, что при длительной эксплуатации цеолитов в адсорбционно-десорбционных циклах на промышленных установках сероочистки природных газов, происходит их загрязнение продуктами реакции окисления-восстановления (углеводород, сероводород, углекислый газ и водяной пар), содержащимися в сыром газе, что ведет к отложению на поверхности цеолита этих продуктов и резкому сужению транспортных пор, а это, в свою очередь, к снижению динамической активности цеолита.

В зависимости от срока службы цеолитов и состава газа (особенно содержащего тяжелые углеводороды) количество продуктов загрязнения составляет от 2% до 4% и снижается динамическая активность на 40-50%, что делает нецелесообразным их дальнейшее использование, и в настоящее время цеолиты установках сероочистки более 3-х лет не эксплуатируются.

В нижеследующей таблице приводятся результаты лабораторных исследований по определению степени загрязнений различных импортных синтетических цеолитов в зависимости от срока их службы (таблица 1.).

Таблица 1. Загрязнения цеолитов в зависимости от срока службы

Срок службы Марка цеолита	Степень загрязнения, в %							
	1 месяц		12 месяцев		18 месяцев		24 месяцев	
NaA (4A) (США)	0,135 0,137 0,136	0,136	1,47 1,42 1,45	1,44	2,17 2,20 2,15	2,17	2,94 2,91 2,86	2,9
CaA (5A) (США)	0,139 0,133 0,136	0,136	1,52 1,46 1,50	1,49	2,25 2,21 2,23	2,23	2,97 3,02 2,94	2,97
Сека (Франция)	0,131 0,126 0,130	0,129			2,12 2,07 2,11	2,10	2,85 2,91 2,77	2,81
Биттерфельд (ФРГ)	0,145 0,142 0,143	0,143					3,08 3,10 3,15	3,11

Структура загрязнений и их адсорбционные свойства цеолитов определялись по изменению кинетических и динамических свойств адсорбентов.

Известно, что основной характеристикой адсорбентов является их поглощательная способность, т. е. степень очистки газа в процессе адсорбции. Поглощательная способность отработанных цеолитов определялась путем снятия изотерм адсорбции на приборе, принцип работы которого основан на измерении изменения давления

газа в процессе адсорбции при постоянном его объеме. Срок службы цеолитов на установках сероочистки почти не влияет на изотермы адсорбции. Это свидетельствует, что при многократных адсорбционно-десорбционных циклах очистки газов загрязняются лишь транспортные поры цеолитов, а адсорбционные полости практически не подвергаются воздействию загрязнений. Для изучения динамических характеристик отработанных цеолитов в зависимости от срока службы были проведены испытания на пилотной установке. Результаты испытаний приведены в таблице 2, что показывают влияние срока службы цеолитов на их динамическую активность.

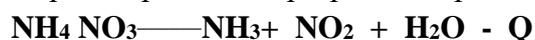
Таблица 2

Марка цеолита	Динамическая емкость, в %					
	Свежий цеолит	1 месяц	14 месяцев	15 месяцев	21 месяцев	24 месяцев
Биттерфельд (ФРГ)	1,4	1,38				0,76
CaA (5A) (США)	1,2	1,16			0,58	
Na (4A) (США)	1,2	1,14		0,61		
Сека (Франция)	1,1	1,09	0,62			

Процесс восстановления цеолита, т.е. окисления продуктов загрязнения, происходит по видимому по следующей реакции с выделением значительного количества тепла.



Для проведения этой реакции необходима достаточно высокая температура (400-450⁰С), но в то же время за счет теплового эффекта реакция температура слоев адсорбентов может перегреваться еще на 150-200⁰С. Для предотвращения такого перегрева был использован реагент, который в условиях восстановления цеолита эндотермично разлагается и в определенной степени позволяет регулировать температуру окислительной реакции. В качестве реагента была принята аммиачная селитра (NH₄NO₃), которая при температуре около 450⁰С разлагается с поглощением тепла, что предотвращает перегрев поверхности адсорбента.



При таком способе восстановления цеолит полностью приобретает первоначальные свойства. Внешний вид меняется от серого до белого или желтоватого цвета, т.е. принимает первоначальный вид.

Результаты показывают, что данный способ восстановления считается более эффективным, чем предыдущие, и степень восстановления достигает 100% и более. Это происходит, по-видимому, из-за определенного расширения транспортных пор за счет некоторого растворения связующих материалов цеолита. Однако, следует отметить, что при этом несколько ухудшаются механические характеристики гранул цеолита. Кроме того, технология восстановления требует дополнительных затрат на аммиачную селитру, дистиллированную воду, и возрастут энергетические затраты, связанные с предварительной сушкой цеолита.

Основываясь на результатах лабораторных исследований, направленных к поиску оптимального режима восстановления цеолитовых отходов и технико-экономическому обоснованию способа восстановления, удалось отказаться от предварительного промотирования. В таблице 3 приведены результаты испытаний.

Таблица 3

Вид адсорбента	Динамическая емкость после восстановления	% восстанов-ления
Отработанный цеолит „Биттерфельд“	0,78	98,5
Восстановленный цеолит „Биттерфельд“	1,38	
Свежий импортный цеолит „Биттерфельд“	1,4	
Отработанный цеолит СаА (5А)	0,58	98,3
Восстановленный цеолит СаА	1,18	
Свежий импортный цеолит СаА	1,2	

Заключение

1. При длительной эксплуатации цеолитов в адсорбционно-десорбционных циклах установок сероочистки происходит их загрязнение продуктами реакции окисления – восстановления, содержащимися в сыром газе (углеводородов, сероводорода, углекислого газа и водяного пара), что ведет к резкому сужению транспортных пор, в результате чего снижается его динамическая активность.

2. В зависимости от срока службы цеолитов и состава газа (особенно содержания тяжелых углеводородов) количество продуктов загрязнений составляет от 2% до 4%, что снижает динамическую активность на 40-50% и делает нецелесообразным их дальнейшее использование , а в настоящее время цеолиты на установках сероочистки более 3-х лет не эксплуатируются.

3. В результате изучения кинетики адсорбции сероводорода на отработанных и восстановленных цеолитах и используя математический аппарат теории массопередачи разработана методика определения структуры транспортных пор и выявлено изменение динамической характеристики цеолитов от сужения размера капилляров в результате загрязнения.

Литература

1. М.А.Махамаджанов. Загрязнение цеолитов в адсорбционно-десорбционных циклах // Ташкент, 1995. 8с. деп.в ГФНТИ ГКНТ РУз. от 10.03.95г., заN 2350-Уз.95
2. Ш.М.Сабиров, М.А.Махамаджанов, Х.Х.Ярмухамедов. Способ восстановления целитовых отходов // Ташкент, 1995. 5с. деп. в ГФНТИ ГКНТ РУз. от 10.03.95г. за N2349-Уз.95
3. Илибаев Р.С. Осушка и очистка природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа на обменных формах гранулированных цеолитов А и X без связующих веществ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. г.Уфа. 2012г.
4. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И. Научные основы и практические задачи химической кибернетики. Баку. Изд. АГНА, 2015г.
5. Арутюнов В.С. и др. Технология переработки углеводородных газов. Учебник для вузов. Москва, Издательства Юрайт, 2020.-723с.